

POLYVINYL ALCOHOL RESIN

Patent number: JP11147914
Publication date: 1999-06-02
Inventor: UEDA NAOKI
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **international:** **C08F8/12; C08F8/00;** (IPC1-7): C08F8/12; C08F2/44;
C08F18/04; C08F18/08
- **europaean:** C08F8/12
Application number: JP19970315558 19971117
Priority number(s): JP19970315558 19971117

Report a data error here

Abstract of JP11147914

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyvinyl alcohol resin having a precisely controlled primary structure by saponifying a vinyl ester polymer obtained by radical- polymerizing a vinyl ester monomer having the specified number of carbon atoms in the presence of an iodine compound. **SOLUTION:** A vinyl ester polymer is obtained by radical-polymerizing a 3-20C vinyl ester monomer in the presence of an iodine compound to obtain a polyvinyl alcohol having a molecular weight distribution (weight-average molecular weight/number-average molecular weight) of 1.05-1.9. The 3-20C vinyl ester monomer may be used alone or in the form of a combination of at least two members and is particularly desirably vinyl acetate. It is desirable that the iodine compound used is a compound having at least one bond selected among a carbon-iodine bond, a hydrogen-iodine bond, and a halogen-iodine bond in the molecule. The iodine compound is desirably iodoform, iodomethane, hydrogen iodide, or the like, for example.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147914

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 8/12
2/44
18/04
18/08

C 0 8 F 8/12
2/44
18/04
18/08

B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-315558

(22) 出願日 平成9年(1997)11月17日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 植田 直樹

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコール樹脂

(57) 【要約】

【課題】 一次構造が精密に制御されたポリビニルアルコール樹脂を提供する。

【解決手段】 炭素数3～20のビニルエステル系単量体を重合させて得られるビニルエステル系重合体がケン化されてなるポリビニルアルコール樹脂であって、該ビニルエステル系重合体の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05～1.9である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数3～20のビニルエステル系単量体を重合させて得られるビニルエステル系重合体がケン化されてなるポリビニルアルコール樹脂であって、該ビニルエステル系重合体の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.05～1.9であることを特徴とするポリビニルアルコール樹脂。

【請求項2】 ビニルエステル系単量体にヨウ素化合物を添加し、ラジカル重合させて得られるビニルエステル系重合体がケン化されてなるポリビニルアルコール樹脂。

【請求項3】 ヨウ素化合物が、分子中に炭素-ヨウ素結合、水素-ヨウ素結合及びハロゲン-ヨウ素結合の中から選ばれる1種以上の結合を有する化合物であることを特徴とする請求項2記載のポリビニルアルコール樹脂。

【請求項4】 ビニルエステル系単量体が酢酸ビニルであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリビニルアルコール樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリビニルアルコール樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ポリビニルアルコールは、ビニロン繊維、経糸糊、製紙用コーティング剤、食料・農業・薬品・工業用各種フィルム、乳化剤、保護コロイド等に用いられている。さらに、ポリビニルアルコールを変性して得られる樹脂のうち、ブチルアルデヒドを用いてアセタール化して得られるポリビニルブチラールは、安全ガラス用中間膜、接着剤、バインダー、相溶化剤等として、ホルムアルデヒドでホルマール化して得られるポリビニルホルマールは、エナメル電線用ワニス、金属塗装、接着剤、塗料等として、それぞれ用いられている。

【0003】ポリビニルアルコール樹脂は、工業的には主にポリ酢酸ビニルをケン化することにより生産されており、ポリ酢酸ビニルはラジカル重合によって得られる。しかしながら、通常のラジカル重合では、副反応が多く起こるため、分子量、分子量分布、末端基の制御は困難であった。

【0004】このため、分子量分布を制御することによって期待される、結晶性、力学的強度、流動特性、熱安定性、他の樹脂との相溶性、可塑性効率、分散安定性等の改善、分子量分布を狭くして低分子量成分を少なくすることによって期待される、接着性、力学的特性、流動特性、動的粘弾特性、相溶性等の改善、さらに、末端官能性ポリマーの反応性を利用したマクロモノマーの合成、架橋点としての利用、ブロックポリマーの合成は達成されていなかった。

【0005】例えば、ベンジルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ビニルトリメチルシリルエーテル等のビニルエーテルをリビングカチオン重合させることにより、分子量分布の狭いポリマーを得て、ポリビニルアルコールに誘導する試みがなされているが、この方法では微量の水分でも重合の制御が妨げられるうえに、モノマーや触媒のコストが高く、重合温度を-20℃～78℃と低くする必要があり、まだ工業的に利用されるまでに至っていない。

【0006】また、ある特定の連鎖移動定数をもつ溶媒を用い、酢酸ビニルを逐次仕込みながら超低分子量のポリ酢酸ビニルを経てケン化することにより、低分子量で分子量分布が狭いポリビニルアルコール樹脂を得る方法が、特公平7-13094号公報に開示されているが、操作が煩雑であり、分子量分布も十分なレベルではなく、数平均分子量(Mn)が13200以下と低いポリマーしか得られていない。

【0007】また、ポリビニルアルコールを溶解法を用いて分別して分子量分布の狭い樹脂を得る試みがなされているが、操作が煩雑で収率が低く、工業的には実施が困難であった（特開昭51-125154号公報）。さらに、ポリ酢酸ビニル等のビニルエステル系重合体では、酢酸基のメチル基への連鎖移動反応が起こり易く、重合の進行に伴い分岐したポリマーが得られることが知られている。側鎖へ分岐したポリ酢酸ビニルをケン化して、ポリビニルアルコール樹脂を得ると、原料のポリ酢酸ビニルと比較して重合度の低下は避けられなかった。

【0008】上記技術上の問題点を解決する手段として、ポリビニルアルコール樹脂の原料となる酢酸ビニルのリビングラジカル重合が考えられるが、酢酸ビニルの場合は、連鎖移動が起こり易く、さらに、生長ラジカルが不安定であるため、副反応が起こり易く、まだ実現されていない。

【0009】例えば、特開平7-126322号公報には、炭素-ヨウ素結合を有するヨウ素化合物及びラジカル重合開始剤の存在下で、スチレン系単量体を重合させることにより、比較的狭い分子量分布を有する重合体を得る方法が開示されている。しかしながら、ビニル系エステルに関する示唆はなく、且つ、余り高分子量のポリマーは得られず、高分子材料として物性を発現するものを得ることは困難であった。また、同様の方法が、Macromolecules 1995, 28, 8051-8056に記載されており、スチレン単量体とアクリレート単量体では、ある程度制御されたポリマーが得られることが示されているが、酢酸ビニル単量体についてはポリマーが得られていないとの報告がある。

【0010】上記酢酸ビニル単量体のリビングラジカル重合に関して、Macromolecules 27, 645-649 には、トリイソブチルアルミニウム、2, 2'-ビピリジル及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニロキシ(T

EMPO) の3成分からなる触媒系でリビングラジカル重合が可能であるとの記載がある。しかしながら、空気、水分に対して不安定な金属錯体を触媒系として用いることが必要であり、工業的には不適であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解消し、その目的は、一次構造が精密に制御されたポリビニルアルコール樹脂を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリビニルアルコール樹脂の一次構造を精密に制御することを目的として鋭意検討する中で、ある特定のヨウ素化合物を通常のアジカル重合の系に添加することにより、得られたポリビニルエステル系重合体の分子量分布が狭いこと、さらには、ケン化して得られるポリビニルアルコール樹脂の分子量分布が狭いこと、また、ケン化後においても重合度の低下がほとんどないことを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】本発明の請求項1記載の発明（以下、第1発明という）であるポリビニルアルコール樹脂は、炭素数3～20のビニルエステル系単量体を重合させて得られるビニルエステル系重合体がケン化されてなるポリビニルアルコール樹脂であって、該ビニルエステル系重合体の分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）が1.05～1.9であることを特徴とする。

【0014】本発明の請求項2記載の発明（以下、第2発明という）であるポリビニルアルコール樹脂は、ビニルエステル系単量体にヨウ素化合物を添加し、ラジカル重合させて得られるビニルエステル系重合体がケン化されてなるものである。

【0015】以下、本発明について説明する。本発明で用いられるビニルエステル系重合体は、炭素数3～20のビニルエステル系単量体を重合することにより得られる。上記ビニルエステル系単量体の炭素数は、多くなると反応性が低下するので、上記範囲に限定される。

【0016】上記炭素数が3～20のビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、n-カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、オクタン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよく、二種以上が併用されてもよい。これらの中でも、特に酢酸ビニルは、工業的に広く用いられているので好適である。

【0017】上記ビニルエステル系重合体は、例えば、ビニルエステル系単量体にヨウ素化合物を添加してラジカル重合させることにより得られる。

【0018】上記ヨウ素化合物としては、分子中に炭素

-ヨウ素結合、水素-ヨウ素結合及びハロゲン-ヨウ素結合の中から選ばれる1種以上の結合を有する化合物を用いることが好ましい。

【0019】上記分子中に炭素-ヨウ素結合をもつ化合物としては、ヨウ化アルキル、ヨウ化パーフルオロアルキル、ヨウ化水素とアルケンとの付加体、ヨウ化フェニル等が挙げられる。

【0020】上記ヨウ化アルキルとしては、例えば、ヨードメタン、ヨードエタン、ヨードプロパン、ヨードブタン、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、ヨードホルム、クロロヨードメタン、ヨードアセトニトリル、ヨード酢酸等が挙げられる。上記ヨウ化パーフルオロアルキルとしては、例えば、ヨードパーフルオロプロパン、1-ヨードパーフルオロヘキサン、1-ヨードパーフルオロオクタン、1, 2-ジヨードパーフルオロエタン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン等が挙げられる。

【0021】上記ヨウ化水素とアルケンとの付加体を用いられるアルケンとしては、例えば、酢酸ビニルを代表とするビニルエステル系モノマー、イソブチルビニルエーテル等の種々のビニルエーテルモノマー、スチレン系モノマーなどが挙げられる。上記ヨウ化水素とアルケンとの付加体の合成例は、無水のヨウ化水素をアルケンと低温で混合する方法が挙げられる。

【0022】上記ヨウ化フェニルとしては、例えば、ヨードベンゼン、2-ヨードエチルベンゼン等が挙げられる。

【0023】上記分子中に水素-ヨウ素結合を有するヨウ素化合物としては、例えば、ヨウ化水素等が挙げられ、また、上記分子中にハロゲン-ヨウ素結合を有するヨウ素化合物としては、例えば、一塩化ヨウ素、三塩化ヨウ素、一臭化ヨウ素等が挙げられる。

【0024】上記ヨウ素化合物の好ましい例としては、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨードアセトニトリル等のヨウ化アルキル；1-ヨードパーフルオロヘキサン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン等のヨウ化パーフルオロアルキル；ヨウ化水素とアルケンとの付加体；ヨウ化水素等が挙げられる。さらに、1分子中にヨウ素原子を2個以上有する化合物、例えば、ヨードホルム、ジヨードメタン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン等は、分子量制御の点で特に好ましい。

【0025】上記ヨウ素化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0026】上記ヨウ素化合物の使用量は、得ようとするビニルエステル系重合体の分子量に応じて適宜決定することができるが、少なすぎると重合体の構造を制御することができず、多すぎると重合体を得ることができなくなるため、ビニルエステル系単量体1モルに対して、

0.0001~0.2モルが好ましく、より好ましくは0.0002~0.1モルである。添加方法は、特に限定されないが、分子量分布の制御と操作の簡便性の観点から、重合の開始前に添加することが好ましい。

【0027】上記ラジカル重合反応させる方法としては、通常のラジカル重合開始剤の使用；光重合開始剤の使用と光の照射；放射線、レーザー光、光等の照射；加熱などが挙げられる。特に、工業的にはラジカル重合開始剤の使用が好ましく、ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生し、ビニルエステル系単量体、ヨウ素化合物と反応し、重合を開始させるものであれば、特に制限はなく、熱、光、放射線、酸化還元化学反応等の作用によって、ラジカルを発生する化合物から選ばれる。

【0028】具体的には、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソ酪酸エステル、次亜硝酸エステル等のアゾ化合物；過酸化ベンゾイル(BPO)、過酸化ラウロイル、ジクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド等の有機過氧化物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過氧化物；過酸化水素-第1鉄系、BPO-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系等のレッドックス重合開始剤などが挙げられる。これらの中で、特に、AIBN、BPO等が好ましい。また、光重合の場合、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系等の光重合開始剤を添加してもよい。

【0029】ラジカル重合開始剤は、相互作用によって重合反応へ悪影響を及ぼさない範囲で、2種以上が併用されてもよい。また、熱の作用により予めある程度まで重合を進行させた後で、光により重合を完了させるなどの組合わせを用いることができる。

【0030】ラジカル重合開始剤の使用量は、重合を開始させることができれば、特に限定されないが、使用するヨウ素化合物1モルに対して、0.02~20モルが好ましく、より好ましくは0.05~10モル、特に好ましくは0.1~5モルである。また、使用するビニルエステル系単量体1モルに対して、0.00005~0.5モルが好ましく、より好ましくは0.0001~0.2モルである。ラジカル重合開始剤の使用量が、少なくなると重合反応が遅く重合率が低くなり、多くなると重合反応を制御することが難しくなるからである。

【0031】重合温度は、ラジカル重合の種類によって異なり、特に制限はないが、-30℃~120℃が好ましく、より好ましくは0℃~100℃である。重合圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧することも可能である。

【0032】重合方法としては、従来公知の方法である、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が用いられる。特に連鎖移動を抑えてより良好に制御された重合体を得るためには、塊状重合が好ましい。また、押出機を用いた連続重合も使用可能である。また、溶液重合

の溶媒には、アルコール、トルエン、ベンゼン等を用いることができるが、ビニルエステル系単量体の重合に際して連鎖移動定数が比較的小さく、ポリマーの溶解性にも優れるためベンゼンを用いることが好ましい。

【0033】上記ビニルエステル系単量体の添加は、重合溶液に最初から全量添加されてもよく、重合の進行に伴い逐次添加されてもよい。

【0034】上記ラジカル重合で得られるビニルエステル系重合体の分子量は、ヨウ素化合物の濃度によって調節可能であり、特に制限されるものではないが、ビニルエステル系重合体で換算すると、数平均分子量500~数十万が好ましく、より好ましくは数平均分子量1000~20万である。本発明では、従来の技術では困難であった、低分子から高分子に渡る広い分子量分布に渡って、かつ分子量分布が狭い重合体を容易に得ることができる。

【0035】上記で得られたビニルエステル系重合体を、常法によって、一部又は全体をケン化することにより、ポリビニルアルコール樹脂、部分ケン化ポリビニルアルコール樹脂を得ることができる。

【0036】ケン化する方法には、大きく分けてアルカリケン化法と酸ケン化法とがあり、いずれの方法も使用可能であるが、好ましくは、ビニルエステル系重合体をメタノール等のアルコールに溶解させ、水酸化ナトリウムやナトリウムメチラート等を添加するアルカリケン化法である。また、場合により、ケン化とアセタール化反応を同時に行うことも可能である。

【0037】上記ビニルエステル系重合体の開始末端としてヨウ素化合物由来のアルキル基、パーフルオロアルキル基、フェニル基等が、また、生長末端としてヨウ素が確認されている。従って、官能基を有するヨウ素化合物を重合時に用いることにより、重合体の末端に官能基を導入することができる。また、末端の官能基やヨウ素の反応性を利用して、他の官能基へ変換することが可能である。これら末端官能性重合体は、マクロモノマーの合成原料、架橋点としての利用、相溶化剤、ブロックポリマーの原料等として用いることができる。

【0038】本発明で得られたビニルエステル系重合体の安定性を向上させるために、重合停止時に重合系へメタノール、アンモニア性メタノール、リチウムボロハイドライド等を添加することによって、重合体の生長末端に存在するヨウ素を脱離させてもよい。また、イソペンタン等の存在下で紫外線を照射することにより、ビニルエステル系重合体の生長末端のヨウ素を水素で安定化してもよい。

【0039】上記ビニルエステル系重合体を得た後、さらに他のモノマーを重合系に添加して重合させることにより、ブロック共重合体を得ることも可能である。異種のビニルエステル系単量体をブロック化することも、ビニルエステル系単量体と、スチレン系、アクリル系やメ

タクリレート系の単量体やエチレン等とのブロック化を行うことも可能である。

【0040】本発明では、重合に関与しうるヨウ素が複数個入ったヨウ素化合物を使用することや、重合後期にジビニルモノマーを少量添加して架橋反応を行わせることにより、多分岐ポリマーを得ることもができる。さらに、得られたポリビニルアルコール樹脂が保有する水酸基の反応性、水素結合能等を利用して種々のポリマーへ変換したり、相溶化剤などとして用いることができる。特に、常法によりアセタール化することにより、ポリビニルアセタール樹脂を得ることができる。

【0041】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例を説明する。

(実施例1～4、比較例1) 酢酸ビニル単量体に、ヨウ素化合物及びラジカル重合開始剤を加え、さらにn-ヘプタンを、表1に示した濃度となるように加えて均一に混合した後、耐熱ガラス製試験管に分注、溶封して、表1に示した所定温度に保って重合を行った。所定時間重合させた後、重合液を-78℃に冷却して重合を停止させた。次いで、重合液をトルエンで希釈し、n-ヘキサンへ投入して沈殿させた後、得られた沈殿物を数回洗浄し、室温で減圧乾燥することによりポリ酢酸ビニルを得た。得られたポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解し、触媒量の水酸化ナトリウムを添加した後、常法によりアルカリケン化し、ポリビニルアルコール樹脂を得た。尚、上記モノマー、溶媒等は、断りのない限り、蒸留精製により重合禁止剤、不純物を取り除いた後、脱酸素処理して使用した。

【0042】上記実施例及び比較例で得られた、ポリ酢酸ビニル及びポリビニルアルコール樹脂につき、下記の測定を行い、その測定結果を表1に示した。

(1) 重合率

n-ヘプタンを内部標準として、ガスクロマトグラフィーにより測定した。

ガスクロマトグラフィー：島津製作所「GC」、カラム：PEG1500

【0043】(2) ポリ酢酸ビニルの分子量及び分子量分布

数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレン換算で測定した。上記Mn及びMwの測定値から、分子量分布(Mw/Mn)を算出した。

GPC：東ソー社製「LS8000システム」

カラム：昭和電工社製ポリスチレンゲル「KF-805L」

溶媒：クロロホルム、流速：1ml/分

【0044】(3) ポリビニルアルコール樹脂の分子量及び分子量分布

ポリビニルアルコール樹脂を常法により再アセチル化して得られたポリ酢酸ビニルにつき、(2)と同様GPCにより測定した。

【0045】(4) 熱重量測定

熱重量測定の重量減少開始温度を、JIS K7120に準拠して、セイコー電子工業社製「TG/DTA220」を使用して測定した。

流入ガス：空気、200ml/分、加熱温度：10℃/分

尚、市販ポリビニルアルコールの熱重量測定は、クラレ社製「PVA117」が282℃、クラレ社製「PVA108」が278℃であり、本発明品が良好な結果を示すことが確認された。

【0046】

【表1】

	実 施 例				比較例1
	1	2	3	4	
酢酸ビニル (mol/l)	9	9	9	9	9
ヨウ素化合物 種 類 濃度 (mmol/l)	c 22.5	a 5.63	b 2.82	b 5.63	—
ラジカル重合開始剤 種 類 濃度 (mmol/l) モル比 (P/I)	AIBN 22.5 1	AIBN 11.3 2	AIBN 5.6 2	AIBN 45 8	AIBN 45 —
重合温度 (°C)	80	60	60	60	60
重合時間 (hr)	0.5	3	12	1.9	0.25
重合率 (%)	81	40	44	86	65
PVAc Mn Mw/Mn	29000 1.29	52000 1.30	92000 1.57	89000 1.62	44000 3.98
再セチル化したPVAc Mn Mw/Mn	29000 1.32	51000 1.32	91000 1.58	87000 1.63	36000 3.9
重量減少開始温度 (°C)	329	331	332	334	223

a : ヨードホルム、b : 1-ヨードパーフルオロヘキサン
c : 1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン

P/I : ラジカル重合開始剤濃度 / ヨウ素化合物濃度

PVAc : ポリビニルアルコール樹脂

【0047】

【発明の効果】本発明は、上述の構成であり、一次構造が精密に制御されたポリビニルアルコール樹脂を提供する。即ち、分子量分布が狭いポリビニルアルコール樹脂、分子の末端が制御されたポリビニルアルコール樹脂、

脂、ポリビニルアルコール樹脂のブロック共重合体、ポリビニルアルコール樹脂を変性したポリビニルアセタール樹脂等の誘導体を工業的に簡便な方法で得ることができる。